

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

Date de la mise à la disposition du public

de la demande . . . . . 24 juillet 1970.

(51) Classification internationale . . . . . C 08 g 41/00.

(21) Numéro d'enregistrement national . . . . . 69 37012.

(22) Date de dépôt . . . . . 28 octobre 1969, à 16 h 57 mn.

(71) Déposant : Société dite : DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT, résidant en République  
Fédérale d'Allemagne.

Mandataire : Harlé & Léchopiez.

(54) **Matières à mouler thermoplastiques et transparentes de polyamides.**

(72) Invention : Johannes Schneider et Wolfgang Pungs.

(30) Priorité conventionnelle :

(32) (33) (31) *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 30 octobre  
1968, n° P 18 05 921.7 au nom de la demanderesse.*

Les matières à mouler thermoplastiques amorphes connues jusqu'à présent et à base de polyamides conviennent mal pour la fabrication de corps creux ou elles donnent des corps creux jaunis et cassants. Pour de nombreuses applications, en particulier 5 dans le domaine de l'emballage, il est cependant souhaitable que les corps creux réalisés à partir de matières à mouler en polyamides soient clairs et transparents, qu'ils aient une surface lisse et uniforme, qu'ils puissent être soudés à chaud et qu'ils aient une faible perméabilité aux gaz. En outre, ils doivent être 10 rigides et indéformables sous une forte teneur en humidité et dans un large intervalle de températures.

Les polyamides amorphes décrits dans le brevet des États-Unis d'Amérique 3.150.117 et formés à partir d'acide téréphtalique et de 2,2,4-triméthyl-hexaméthylène-diamine et/ou de 15 2,4,4-triméthyl-hexaméthylène-diamine ne conviennent pas pour les domaines d'utilisation ci-dessus, étant donné qu'ils présentent des décolorations lors de l'extrusion et que, lors du soufflage, ils collent au moule, ou également du fait que les corps creux réalisés à partir de ces polyamides présentent des soufflures. De 20 même, ces matières à mouler ont tendance à gonfler lors de la transformation dans les machines de soufflage.

Même le remplacement d'une partie de la triméthyl-hexaméthylène-diamine par de l'hexaméthylène-diamine, ainsi qu'on l'a décrit dans le brevet des États-Unis d'Amérique N° 3.294.758, 25 n'apporte aucune amélioration essentielle des propriétés des matières à mouler de polyamides.

Au lieu d'acide téréphtalique ou d'acide isophtalique, comme un des composants, on peut employer leurs esters diaryliques ou dialcoyliques et, comme deuxième composant, les diamines 30 précitées, en guise de matières premières, pour la fabrication de matières à mouler de polyamides. Les matières à mouler ainsi préparées peuvent être soufflées en corps creux rigides et transparents lorsque l'indice de viscosité des matières à mouler présente des valeurs comprises entre 130 et 160, ces valeurs étant déterminées conformément à la norme DIN 35.727 dans une solution à 35 0,5 % en poids dans du m-crésol à 25°C. Lors du soufflage de ces matières à mouler dans l'intervalle précité de viscosités, on rencontre un inconvénient du fait qu'à des températures de transformation comprises entre 190 et 220°C, l'aptitude à l'écoulement 40 n'est pas particulièrement bonne.

Même une combinaison de polyamides amorphes dont le composant acide est un acide dicarboxylique aromatique dibasique et dont le composant aminé est la 2,2,4- et/ou la 2,4,4-triméthyl-hexaméthylène-diamine ou une amine aliphatique non ramifiée de 6 à 12 atomes de carbone, avec des polyamides du type du "NYLON", ne donne aucune matière à mouler pouvant être soufflée, à des températures comprises entre 170 et 220°C, en corps creux ayant de bonnes propriétés mécaniques. Même lorsque les polyamides amorphes utilisés ont des indices de viscosité compris entre 80 et 120, les composés préparés à partir de ces polyamides subissent une mauvaise décomposition de la masse fondue et ne peuvent être transformés en corps soufflés qu'à des vitesses de rotation élevées. De même, les corps creux ainsi formés ne sont transparents que dans des conditions déterminées.

On peut éviter les inconvénients précités lorsque, pour la fabrication de corps soufflés, on utilise des matières à mouler thermoplastiques et transparentes de polyamides constituées de :

a) 40 - 99 parties en poids, de préférence 60-99 parties en poids d'un polyamide amorphe à base d'acides dicarboxyliques aromatiques et de 2,2,4- et/ou 2,4,4-triméthyl-hexaméthylène-diamine et de diamines aliphatiques non ramifiées de 6 à 12 atomes de carbone, le mélange des diamines étant constitué à 70-99 % en poids de triméthyl-hexaméthylène-diamines et à 1-30 % en poids, des diamines aliphatiques non ramifiées, et

b) 1-60 parties en poids, de préférence 1-40 parties en poids d'un polyamide du type du "NYLON" à base d'oméga-amino-acides ou d'oméga-lactames, ou à base d'acides dicarboxyliques aliphatiques et de diamines aliphatiques non ramifiées.

Les granules de ces matières à mouler peuvent alors être particulièrement bien soufflés en corps creux transparents lorsque l'indice de viscosité des composants amorphes se situe dans l'intervalle de 80 à 160. Dans ce cas, la viscosité est déterminée suivant la norme DIN 53.727 dans une solution à 0,5 % en poids dans du m-crésol à 25°C.

Le composé fini doit avoir un indice de viscosité se situant entre 130 et 200 et on peut le souffler à des températures comprises entre 170 et 230°C.

Pour la préparation des polyamides amorphes utilisés, on peut utiliser des acides à un et plusieurs noyaux tels que l'a-

cide téréphtalique et l'acide isophtalique ou un acide dicarboxylique de l'éther 4,4'-diphénylique. De même, il est avantageux d'utiliser des mélanges de ces acides.

Les composants de diamines aliphatiques non ramifiées du polyamide amorphe doivent contenir entre 3 et 12 atomes de carbone, de préférence 6 et 12 atomes de carbone. L'hexaméthylène-diamine et la nonaméthylène-diamine sont particulièrement appropriées. On peut également utiliser des mélanges des diamines aliphatiques à chaîne droite.

En principe, la préparation des polyamides amorphes peut s'effectuer suivant tous les procédés habituellement adoptés pour la préparation de polyamides connus contenant des radicaux de diamines et d'acides dicarboxyliques.

C'est ainsi que, par exemple, on peut soumettre, à une polycondensation dans la masse fondue, la solution aqueuse concentrée du sel mixte d'acide dicarboxylique aromatique et du mélange de diamines, tout d'abord sous pression, puis avec détente à des températures allant jusqu'à environ 280°C, ou effectuer le même procédé sans isolation préalable du sel, après dissolution de quantités pratiquement équimoléculaires des acides dicarboxyliques aromatiques et du mélange de diamines dans de l'eau chaude. En outre, on peut éviter l'étape de pression par précondensation du sel dans des solvants à point d'ébullition élevé, par exemple des crésols, en appliquant le vide au dernier stade de la polycondensation.

On peut également faire réagir des esters alcoyliques inférieurs des acides dicarboxyliques aromatiques avec des quantités pratiquement équimoléculaires du mélange de diamines en présence d'eau avec séparation d'alcool, puis soumettre le produit réactionnel, par exemple une solution saline aqueuse, à une polycondensation. Au lieu d'esters alcoyliques inférieurs, on peut également partir d'esters diaryliques d'acides dicarboxyliques aromatiques et, dans ce cas, on peut renoncer à l'emploi d'eau. Enfin, on peut également faire réagir des dihalogénures d'acides dicarboxyliques aromatiques à température normale avec des quantités équimoléculaires du mélange de diamines, en présence de composés à action basique suivant le procédé de condensation en solution ou suivant le procédé de condensation à surface de séparation.

Le deuxième constituant du composé de polyamide est

choisi parmi les polyamides partiellement cristallisés ou partiellement cristallisants, que l'on connaît sous le terme générique "NYLON". Par exemple, des polyamides de ce type sont le "NYLON 6", le "NYLON 6,6", le "NYLON 6,10", le "NYLON 11" et le "NYLON 12".

5 Toutefois, comme deuxièmes composants de polyamides, on peut également utiliser des condensats mixtes, par exemple d'hexaméthylène-diamine/acide adipique/epsilon-caprolactame ou d'hexaméthylène-diamine/acide adipique/epsilon-caprolactame et de p,p'-diaminodicyclohexyl-méthane.

10 Il est particulièrement avantageux de préparer les matières à mouler suivant l'invention en masse fondue. Grâce à cette combinaison en masse fondue, on obtient, en une courte période, des masses régulières et homogènes.

Dans ce cas, il est recommandé de mélanger préalablement les produits participant à la réaction à la température ambiante dans un mélangeur tournant rapidement, puis de plastifier le mélange obtenu dans un groupe habituel de combinaison, par exemple dans une boudineuse à double vis sans fin. Les températures nécessaires à cet effet sont comprises entre 220 et 280°C.

20 En principe, on peut également effectuer une combinaison dans un mélangeur tourbillonnaire tournant rapidement. Dans ce cas, on part avantageusement de granules ou d'une poudre aussi fine que possible des deux polyamides à combiner.

Aux matières à mouler suivant l'invention, on peut également ajouter les additifs connus pour les matières à mouler de polyamides, par exemple des colorants, des agents de protection contre la lumière ou des agents ignifuges.

#### Exemple la - c.

Dans les conditions indiquées au tableau 1, on transforme, en un composé, un polyamide amorphe d'un indice de viscosité de 110, préparé de façon connue à partir d'ester diméthyllique d'acide téréphtalique et d'un mélange de 80 % en poids de 2,2,4-triméthyl-hexaméthylène-diamine et de 20 % en poids d'hexaméthylène-diamine. L'addition des quantités de "NYLON" indiquées dans le tableau est calculée sur le composé fini.

Dans les conditions indiquées au tableau 2, on souffle les composés obtenus en flacons d'une capacité d'environ 420 cm<sup>3</sup>. Avec ces flacons, on effectue un test de chute dans lequel on détermine à quelle hauteur de chute des flacons remplis d'eau su-

40 bissent une rupture. On détermine la hauteur à laquelle la moitié

des flacons à tester subissent une rupture :

- a) directement après le remplissage au moyen d'eau, et
- b) après une durée de conservation de 24 heures dans

l'eau.

5 Les résultats des essais sont repris au tableau 3.

exemple 2a-b.

Dans ces essais, le mélange de diamines employé pour la préparation du polyamide amorphe était constitué de 70 % en poids de 2,2,4-triméthyl-hexaméthylène-diamine et de 30 % en poids  
10 d'hexaméthylène-diamine. Conformément aux conditions indiquées au tableau 1, on a combiné, avec du "NYLON 6" ou du "NYLON 6,6", le polyamide amorphe préparé de façon connue par condensation avec de l'ester diméthylque d'acide téréphtalique. La transformation ultérieure du composé fini a été effectuée d'une manière analogue  
15 à celle de l'exemple 1.

La 2,2,4-triméthyl-hexaméthylène-diamine utilisée dans les exemples précités pour la préparation du polyamide amorphe peut également être remplacée partiellement ou complètement par la 2,4,4-triméthyl-hexaméthylène-diamine; dans ce cas, les tempé-  
20 ratures de transformation restent les mêmes et les corps creux ainsi formés ont les mêmes propriétés que celles des corps réalisés en utilisant de la 2,2,4-triméthyl-hexaméthylène-diamine seule.

Tableau 1

Conditions techniques pour la préparation du composé en masse fondue

Exemple	Indice de viscosité	Type de machine	Températures des cylindres 0°C								Tours/minute
			1	2	3	4	5	6	7	8	
1. Ester diméthylrique d'acide té-réptalique et 80% en poids de 2,2,4- et/ou de 2,4,4-triméthyl-hexaméthylène-diamine et 20% en poids d'hexaméthylène-diamine +	110	Boudineuse "R 60 Rein-fen-Häuser" Vis sans fin 20 D Comp. 1:2,6									
a) 20% en poids de "NYLON" 6	157		190	220	240	260	260	240	230	230	14
b) 40% en poids de "NYLON" 6,10	178		195	200	220	245	254	230	225	225	12
c) 5% en poids de "NYLON" 11	160		190	220	240	255	245	245	230	225	14
2. Ester diméthylrique d'acide té-réptalique et 70% en poids de 2,2,4- et/ou de 2,4,4-triméthyl-hexaméthylène-diamine et 30% en poids d'hexaméthylène-diamine +											
a) 10% en poids de "NYLON" 6,6			225	240	270	270	265	240	235	220	12
b) 5% en poids de "NYLON" 12			210	230	245	255	255	255	240	230	16

Tableau 2

Conditions techniques pour la fabrication de corps creux soufflés d'une capacité de 420 cm<sup>3</sup> au moyen d'un appareil de soufflage ("Bekum type E 50")

Composés utilisés de polyamides	Tours/minute	Températures des cylindres, °C	Filières	Durée de soufflage (sec.)	durée de repos (sec)	Ejection (sec)	Ampérage (A)
<b>1. Ester diméthylrique d'acide</b>							
téréphtalique et 80% en poids de 2,2,4- et/ou 2,4,4-triméthyl-hexaméthylène-diamine et 20% en poids d'hexaméthylène-diamine +							
a) 20% en poids de "NYLON" 6	24	180 200 210 185	180	7	6	6	6,6
b) 40% en poids de "NYLON" 6,10	24	175 190 190 200	200	7	6	6	7
c) 5% en poids de "NYLON" 11	18	180 200 210 200	200	7	6	6	6,5
<b>2. Ester diméthylrique d'acide</b>							
téréphtalique et 70% en poids de 2,2,4- et/ou de 2,4,4-triméthyl-hexaméthylène-diamine et 30% en poids d'hexaméthylène-diamine +							
a) 10% en poids de "NYLON" 5,6	24	170 200 210 200	190	7	6	6	6,8
b) 5% en poids de "NYLON" 6	18	180 200 200 190	190	7	6	6	6,5



TABLEAU 3.

Test de chute :		Hauteur de chute en m`tres à 50 % de rupture.		
Capacité du flacon :		420 cm <sup>3</sup> - Nombre de flacons testés : 50.		
5 <u>Produit de remplissage : eau à 20°C.</u>				
Corps soufflés en ester diméthyl- thyl-lique d'acide téréphtalique et		Poids des fla- cons en grammes	Hauteur de chute en mèt- res à 50 % de rupture. Directe- ment	Après 24 heu- res dans de l'eau
10		:	:	:
15	1. 80 % en poids de 2,2,4- et/ou:	:	:	:
	de 2,4,4-triméthyl-hexaméthylène-diamine et 20 % en poids:	:	:	:
	d'hexaméthylène-diamine +	:	:	:
	a) 20% en poids de "NYLON 6":	19	: 1,6	: 1,8
20	b) 40% en poids de "NYLON 6,10"	: 19,5	: 1,4	: 1,4
	c) 5% en poids de "NYLON 11"	: 19	: 1,8	: 1,8
	2. 70 % en poids de 2,2,4- et/ou:	:	:	:
	de 2,4,4-triméthyl-hexaméthylène-diamine et 30 % en poids:	:	:	:
25	d'hexaméthylène-diamine +	:	:	:
	a) 10% en poids de "NYLON 6,6"	: 19,5	: 1,6	: 2,1
	b) 5% en poids de "NYLON 6":	19,5	: 1,6	: 1,8

REVENDICATIONS.

1. Matières à mouler thermoplastiques transparentes de polyamides, constituées de :

5 a) 40 à 99 parties en poids, de préférence 60 à 99 parties en poids d'un polyamide amorphe à base d'acides dicarboxyliques aromatiques et de 2,2,4- et/ou de 2,4,4-triméthyl-hexaméthylène-diamine, jusqu'à 30 % en poids des triméthyl-hexaméthylène-diamines étant remplacés par une diamine aliphatique non ramifiée, et

10 b) 1-60 parties en poids, de préférence 1-40 parties en poids d'un polyamide du type du "NYLON" à base d'oméga-amino-acides ou d'oméga-lactames, ou également à base d'acides dicarboxyliques aliphatiques et de diamines aliphatiques non ramifiées.

2. Matières à mouler thermoplastiques transparentes de 15 polyamides suivant la revendication 1, caractérisées en ce que le polyamide amorphe est un polycondensat :

a) d'acide téréphtalique, et

b) d'un mélange de 80 % en poids de 2,2,4- et/ou de 2,4,4-triméthyl-hexaméthylène-diamine et de 20 % en poids d'hexa- 20 méthylène-diamine.

3. Matières à mouler thermoplastiques transparentes suivant les revendications 1 et 2, caractérisées en ce que le polyamide est du type du "NYLON 6", du "NYLON 6,6", du "NYLON 6,10", du "NYLON 11" ou du "NYLON 12".